



TITLE:

Investigations of the Local Hydration Structure of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers by FM-AFM(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Fujita, Akito

CITATION:

Fujita, Akito. Investigations of the Local Hydration Structure of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers by FM-AFM. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21773>

RIGHT:

許諾条件により本文は2020-03-25に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	藤 田 朗 人
論文題目	Investigations of the Local Hydration Structure of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers by FM-AFM (FM-AFM によるアルカンチオール自己組織化単分子膜の局所水和構造評価)		
(論文内容の要旨)			
<p>水和構造とは、水分子が固液界面において示す特異的な構造を指す。この水和構造はバルクにおける構造とは大きく異なり、さまざまな分野に影響を与えていると考えられているが、具体的にどのように影響するのか、さらには、そもそもどのようなメカニズムで水和構造が形成されるかは明らかになっていない。近年、周波数変調方式原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いて、固液界面における水分子を可視化する手法が開発され、実空間で水分子分布を測定することが可能になった。本研究では、FM-AFM を用いてモデル試料系の界面構造を計測することで、水和構造の形成メカニズムを解明することを目的としている。本論文は、固体表面の親・疎水性、表面構造および試料電位が水和構造に及ぼす影響を、FM-AFM 水和構造評価によって調べた結果をまとめたものであり、全 6 章から構成される。</p> <p>第 1 章は序論であり、研究背景や目的について述べられている。まず、水和構造が固体表面で普遍的に形成されることを紹介し、水和構造を調べることの重要性について述べている。また、過去の水和測定手法についてまとめたうえで、2 次元(2D)水和構造が測定できる FM-AFM の重要性について示している。その上で、これまでは FM-AFM による 2D 水和構造測定が十分に行われていないことを示し、水和構造と固体表面の関係性を解明することを本論文の主題と述べている。</p> <p>第 2 章では測定対象である固液界面、および液中環境下での AFM の動作原理の概要について述べられている。まず、固液界面で形成される電気二重層(EDL)や水和層の形成メカニズムについて議論したうえで、これらが液中環境下で探針にいかに関与するかを議論している。また、探針に働く力と実験で検出される周波数シフトの関係性を示している。これは、第 4 章で提唱する、実験で取得した周波数シフトカーブから水分子密度分布を導出する手法を議論するうえで重要な関係である。最後に、FM-AFM による水和構造の測定手法について詳述している。</p> <p>第 3 章ではアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)の末端官能基による水和構造への影響について議論している。まず、アルカンチオール SAM の概要や形成メカニズムについて議論している。その中で、末端官能基が表面で露出するため、末端官能基を利用した表面改質が可能であることが述べられている。これを利用し、本研究では親水性のヒドロキシ基(OH)とメチル基(CH₃)を有する SAM を作製することで、同じ表面形状を持つ親水性基板と疎水性基板を作製した。この二つの SAM で水和構造を比較したところ、OH SAM ではドットパターンが計測されたのに対し、CH₃ SAM ではラインパターンが計測されることを明らかにした、これは、末端官能基が水分子と水素結合を形成できるかに由来している。ただし、計測された水和力が分子動力学法(MD)シミュレーションによる先行研究と異なることを示し、探針の固体差に由来すると結論づけている。これを解決するため、次に同一画面内で水和力を比較するため、OH 基と CH₃ 基を有する相分離 SAM の作製を試みた。水和構造を二つの領域にまたがるように計測したところ、MD シミュレーションと同じ傾向の結果が得られた。これにより、探針の影響を考慮することなく、親水性の OH SAM と疎水性の CH₃ SAM では表面の末端官能基種が水分子と水素結合を形成する力を有するかで局所的な水和構造が大きく変</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	藤 田 朗 人
<p>化することを示した。</p> <p>第 4 章では数十 pm オーダーの非常に微細な表面凹凸が局所的な水和構造に及ぼす影響について議論している。まず、アルカンチオール SAM では二つの表面構造を有することを紹介するとともに、その形成メカニズムや二つの表面構造の作製法について述べている。二つの表面構造の水和構造を比較したところ、アルカンチオール分子の面内周期と同じ周期で暗点の周期が存在することがわかった。これは、水和構造が表面の周期構造を反映していることを示す重要な証拠である。また、結果をさらに詳細に分析するために、既存の理論として存在する Solvation Tip Approximation(STA)を用いて周波数シフトカーブから水分子密度分布への変換が行われた。これによって、二つの表面構造において水分子密度分布が異なることが示され、計算された水分子密度分布は先行研究の MD シミュレーションの結果とよい一致を示した。また、STA を用いる変換では周波数シフトの谷の部分が水分子密度分布のピークに該当することが明らかになった。すなわち、これは 2D 周波数シフトマップにおいて暗点が水分子の存在確率が高い領域であることを意味する。これは、実験結果の解釈において非常に重要な知見であり、今までは MD シミュレーションを併用することで実験結果の解釈を補足していたが、STA を用いることで実験結果のみで水分子密度分布を導出できる可能性があることを示している。このように、本章では非常に小さな(50 pm 以下)の凹凸が水和構造に及ぼすことを明らかにしており、今までの研究では明らかにされていない重要な知見である。</p> <p>第 5 章では表面電位と水和構造の関係性について議論している。まず、試料の表面電位を自由に制御することを目的として、外部電圧源で制御するための電気化学 AFM(EC-AFM)用のセルを開発した。サンプルホルダー及びカンチレバーホルダーを再設計することで、対電極と参照電極を系に導入するとともに、試料表面とカンチレバーの電位を制御する機構を実現した。その後、動作確認を目的として、原子分解能での表面形状像測定やサイクリックボルタンメトリーを行い、所望の結果が得られた。水和構造測定に応用する基板として、本研究では Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)の水和構造を測定した。0.1 M HClO₄ 中で HOPG に±0.3 V を印加したところ、-0.3 V では水和構造が計測されるのに対し、+0.3 V では水和構造が消失することを明らかにした。これは、+0.3 V では水和構造を破壊する ClO₄⁻アニオンが表面近傍に接近して水和構造を壊す一方、-0.3 V ではアニオンが表面から離れるため、水和構造が計測されたことを示している。また、2D 周波数シフトマップを取得すると -0.3 V では面内パターンを有する水和構造を計測することに成功した。これは、電位印加した状態で面内の水和構造パターンを計測した初めての例であり、大変意義深い結果である。</p> <p>第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約してあり、それらを踏まえた新規手法の今後の展開について述べられている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、固液界面で形成される水和構造について、その面内構造がどのような因子に影響されるかを研究した成果についてまとめたものであり、得られた成果は以下の通りである。

1. アルカンチオール SAM の官能基種を変えることで表面物性を制御できることを試料し、親水性及び疎水性 SAM の水和構造評価を行った。また、探針の影響を除去するために親水性領域と疎水性領域を有する相分離 SAM を作製し、二つの領域の水和構造を直接比較した。また、溶液中に含まれるコンタミが、実験結果に多大な影響を及ぼしうることを示した。

2. 表面構造の異なるアルカンチオール SAM を作り分け、水和構造を比較することで、原子レベルの微細な凹凸でも局所水和構造を変化させるのに十分な差異であることを示した。また、STA を用いて実験で得られる周波数シフトカーブから水分子密度分布への変換に成功した。

3. 表面電位を外部電源で制御する機構を導入することを目的として、EC-AFM 用セルを開発した。カンチレバーホルダー及びサンプルホルダーを再設計し、電気化学測定、および原子分解能での表面形状像観察が可能であることを確認した。電気化学セットアップを既存の水和構造計測手法と組み合わせることで、世界で数少ない電位制御下での 2D 水和構造計測が可能になった。

4. 開発した EC-AFM 用セルを用いて、HOPG の表面電位制御下での水和構造計測を行った。 -0.3 V 印加した状態では水和構造が計測されたのに対し、 $+0.3\text{ V}$ では水和構造が消失することを明らかにした。また、 -0.3 V 印加時は HOPG 上の水和構造は面内パターンを有していることを明らかにした。

本論文は、以上のように水和構造の形成因子について多角的・体系的に評価しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 31 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。